



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 28 APR 2003

Bescheinigung

Certificate

Attestation

PCT

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

99103543.7

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 13/04/00
LA HAYE, LE

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.:
Demande n°: 99103543.7

Anmeldetag:
Date of filing: 24/02/99
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
GLAVERBEL
1170 Bruxelles
BELGIUM

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:
Verre sodo-calcique bleu intense

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:
Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:
C03C3/087, C03C4/02, C03C4/08

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

MÉMOIRE DESCRIPTIF

joint à une demande de

BREVET D'INVENTION

déposée par la Société dite

GLAVERBEL

166, Chaussée de La Hulpe
B 1170 - Bruxelles (Watermael-Boitsfort)
Belgique

pour:

Verre sodo-calcique bleu

Inventeurs:

Dominique COSTER
Laurent DELMOTTE
Marc FOGUENNE

Société dite **GLAVERBEL**

166. Chaussée de La Hulpe
B 1170 - Bruxelles (Watermael-Boitsfort)
Belgique

**BREVET D'INVENTION
ABRÉGÉ DESCRIPTIF**

Verre sodo-calcique bleu

Inventeurs: Dominique COSTER
Laurent DELMOTTE
Marc FOGUENNE

La présente invention concerne un verre coloré sodo-calcique bleu. Il comprend de 0.15 à 1.1% en poids de Fe_2O_3 , présente un rédox ne dépassant pas 45 %, offre une longueur d'onde dominante (λ_D) comprise entre 490 et 493 nm et une transmission lumineuse (TLA4) ainsi qu'une pureté d'excitation (P) satisfaisant la relation $P > -0.3 \times \text{TLA4} + 24.5$.

Ce verre convient particulièrement aux pare-brise, vitrages latéraux et lunettes arrière chauffantes pour automobiles ainsi qu'aux vitrages de bâtiments.

Verre sodo-calcique bleu.

La présente invention concerne un verre sodo-calcique coloré bleu, composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants.

L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

	Na_2O	10 à 20 %
	CaO	0 à 16 %
	SiO_2	60 à 75 %
10	K_2O	0 à 10 %
	MgO	0 à 10 %
	Al_2O_3	0 à 5 %
	BaO	0 à 2 %
	$\text{BaO} + \text{CaO} + \text{MgO}$	10 à 20 %
15	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	10 à 20 %

Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé de flottage. Un tel ruban peut être découpé en feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement de leurs propriétés mécaniques, par exemple une trempe thermique.

Il est en général nécessaire de rapporter les propriétés optiques d'une feuille de verre à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards. L'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est essentiellement destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile. La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie,

Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. 1931. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à x = 0,3101 et y = 0,3162. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation exprimée en pour-cent.

Les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P et de la longueur d'onde dominante λ_D de la lumière transmise sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI_λ) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur. La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$TSI_\lambda = e^{-EA_\lambda}$ où A_λ est le coefficient d'absorption du verre (en cm^{-1}) à la longueur d'onde considérée et E l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation, TSI_λ peut également être représenté par la formule

$$(I_3 + R_2) / (I_1 - R_1)$$

où I_1 est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre, R_1 est l'intensité de la lumière visible réfléchie par cette face, I_2 est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la feuille de verre et R_2 est l'intensité de la lumière visible réfléchie vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression: $\Sigma T_\lambda \cdot E_\lambda \cdot S_\lambda / \Sigma E_\lambda \cdot S_\lambda$ dans laquelle T_λ est la transmission à la longueur d'onde λ , E_λ est la distribution spectrale de l'illuminant A et S_λ est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde λ .

- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2500 nm de l'expression: $\Sigma T_\lambda \cdot E_\lambda / \Sigma E_\lambda$ dans laquelle E_λ est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.

- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission énergétique totale (TLATE).

- la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression: $\Sigma T_\lambda \cdot U_\lambda / \Sigma U_\lambda$ dans laquelle U_λ est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

- Le rapport rédox, qui représente la valeur du rapport Fe^{2+}/Fe total et s'obtient par la formule

$$Fe^{2+}/Fe \text{ total} = [24.4495 \times \log (92/\tau_{1050})] / t-Fe_2O_3$$

où τ_{1050} représente la transmission spécifique interne du verre de 5 mm à la longueur d'onde de 1050 nm. $t-Fe_2O_3$ représente la teneur totale en fer exprimée sous forme d'oxyde Fe_2O_3 et mesurée par fluorescence X.

La présente invention concerne en particulier des verres bleus. Ces verres peuvent être utilisés dans des applications architecturales ainsi que comme vitrages de wagons de chemin de fer et véhicules automobiles. En application architecturale, des feuilles de verre de 4 à 6 mm d'épaisseur seront généralement utilisées alors que dans le domaine automobile des épaisseurs de 1 à 5 mm sont

couramment employées, en particulier pour la réalisation de vitrages monolithiques et des épaisseurs comprises entre 1 et 3 mm dans le cas de vitrages feuilletés, notamment de pare-brises, deux feuilles de verre de cette épaisseur étant alors solidarisées au moyen d'un film intercalaire, généralement en polyvinyl butyral (pvb).

La demande actuelle en matière de vitrages bleus s'oriente vers des produits présentant pour un niveau de transmission lumineuse donné une coloration marquée, c'est à dire une pureté d'excitation élevée, même pour des niveaux de transmission lumineuse importants, tout en offrant des niveaux de transmission du rayonnement ultraviolet et infrarouge modérés.

Ainsi FR 269526 propose des verres bleus présentant ces qualités. Mais elles ne sont obtenues qu'au prix d'un facteur rédox élevé, supérieur à 50 %, ce qui rend le verre très absorbant de la chaleur et par conséquent difficile à fondre et à affiner dans des fours industriels conventionnels, ou d'une longueur d'onde dominante importante, d'au moins 494 nm, qui correspond, en particulier pour un verre présentant une transmission lumineuse élevée, à une nuance de couleur tendant vers le vert.

L'invention élimine ces inconvénients problématiques et offre un verre coloré sodo-calcique bleu composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il comprend de 0.15 à 1.1% en poids de Fe_2O_3 , présente un facteur rédox ne dépassant pas 45 % et offre une longueur d'onde dominante (λ_D) comprise entre 490 et 493 nm et une transmission lumineuse (TLA4) ainsi qu'une pureté d'excitation (P) satisfaisant la relation $P > -0.3 \times \text{TLA4} + 24.5$.

Le verre selon l'invention présente donc une pureté élevée pour une transmission lumineuse donnée et une nuance de couleur bleu marqué, même pour des niveaux de transmission lumineuse importants, tout en pouvant être aisément obtenu dans des fours de verrerie industrielle conventionnels.

De plus, les verres selon l'invention ont l'avantage de combiner une couleur bleue avec une sélectivité élevée.

On atteint aisément une sélectivité $S > 1,3$. Cette propriété est particulièrement avantageuse tant pour les applications en automobile qu'architecturales car elle permet de limiter l'échauffement lié au rayonnement solaire et donc d'accroître le confort thermique des occupants du véhicule ou du bâtiment.

Il est avantageux que le verre selon l'invention présente un rapport rédox inférieur à 40 %, ce qui le rend particulièrement aisé à produire.

De préférence, le verre selon l'invention offre une transmission lumineuse supérieure ou égale à 55 %, ce qui le rend utilisable dans la plupart des applications architecturales ou comme vitrage de véhicules.

5 Ce verre présente également de manière préférée une transmission lumineuse et une pureté d'excitation satisfaisant la relation $P > -0.3 \times TL_{44} + 26.5$, c'est à dire une pureté encore plus importante à tous les niveaux de transmission lumineuse, ce qui correspond bien aux canons esthétiques en vigueur aujourd'hui.

10 Avantageusement, le verre selon l'invention présente une longueur d'onde dominante inférieure ou égale à 492 nm, ce qui correspond à une nuance bleue très marquée, particulièrement appréciée esthétiquement. De même, des considérations esthétiques peuvent rendre souhaitable que la longueur d'onde dominante de ces verres soit supérieure ou égale à 491 nm, afin que la nuance de bleu obtenue soit spécialement agréable à l'œil.

15 Dans certaines formes de l'invention, le verre offre une sélectivité d'au moins 1.3, préférablement d'au moins 1.5, ce qui permet de limiter, pour une transmission lumineuse donnée, l'échauffement des volumes délimités par des vitrages utilisant ce verre.

20 De préférence, le verre selon l'invention comprend en tant qu'agent colorant l'un au moins des éléments chrome, cobalt, titane, sélénium, cérium, manganèse et vanadium. L'utilisation de ces éléments permet d'ajuster les propriétés optiques du verre de façon optimale et contribue à obtenir un verre offrant la nuance et l'intensité de couleur recherchées.

25 Le fer est présent dans la plupart des verres existant sur le marché, soit en tant qu'impureté, soit introduit délibérément en tant qu'agent colorant. La présence de Fe^{3+} confère au verre une légère absorption de la lumière visible de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans l'ultra-violet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions Fe^{2+} provoque une forte absorption dans l'infra-rouge (bande d'absorption
30 centrée sur 1050 nm). Les ions ferriques donnent au verre une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu-vert plus prononcée. Toutes autres considérations restant égales, ce sont les ions Fe^{2+} qui sont responsables de l'absorption dans le domaine infra-rouge et qui conditionnent donc TE. La valeur de TE diminue, ce qui fait augmenter celle de SE, lorsque la concentration en Fe^{2+} augmente. En favorisant la présence des ions Fe^{2+} vis à vis des ions Fe^{3+} , on obtient donc une sélectivité élevée.

Les effets des différents autres agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre"

de H. Scholze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Cobalt: Le groupe $\text{Co}^{\text{II}}\text{O}_4$ produit une coloration bleu intense avec une longueur d'onde dominante quasi opposée à celle donnée par le chromophore fer-sélénium.

5 Chrome: La présence du groupe $\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6$ donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation plus poussée donne naissance au groupe $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$ qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

10 Cérium: La présence des ions cérium dans la composition permet d'obtenir une forte absorption dans le domaine ultra violet. L'oxyde de cérium existe sous deux formes: Ce^{IV} absorbe dans l'ultra violet autour de 240 nm et Ce^{III} absorbe dans l'ultra violet autour de 314 nm.

15 Sélénium: Le cation Se^{4+} n'a pratiquement pas d'effet colorant, tandis que l'élément non chargé SeO donne une coloration rose. L'anion Se^{2-} forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

Vanadium: Pour des teneurs croissantes en oxydes alcalins, la couleur vire du vert à l'incolore, ce qui est provoqué par l'oxydation du groupe $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6$ en V^{VO}_4 .

20 Manganèse: apparaît dans le verre sous forme de $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$ pratiquement incolore. Les verres riches en alcalin présentent toutefois une couleur violette à cause du groupe $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_6$.

25 Titane: Le TiO_2 dans les verres leur donne une coloration jaune. Pour de grandes quantités on peut même obtenir par réduction le groupe $\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_6$ qui colore en violet, voire en marron.

30 Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant plusieurs agents colorants résultent donc d'une interaction complexe entre ceux-ci. En effet, ces agents colorants ont un comportement qui dépend fortement de leur état rédox et donc de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.

De préférence, le verre selon l'invention comprend moins de 0.1 % en poids de TiO_2 . Une quantité plus élevée de TiO_2 risque de conférer une coloration jaune qui va à l'encontre de la nuance recherchée ici.

35 Il est également préférable que le verre selon l'invention contienne moins de 0.5 % en poids de CeO_2 parmi ses agents colorants. En effet, cet élément absorbant le rayonnement dans l'ultraviolet peut être utilisé pour réduire la transmission du verre dans cette gamme de longueur d'onde, mais il entraîne un déplacement de la longueur d'onde dominante vers le vert. Ce déplacement

peut être corrigé par une augmentation du rapport rédox du verre, mais ceci le rend difficile à fondre, comme indiqué plus haut. De plus, le Ce est un élément très onéreux et son utilisation même dans des quantités ne dépassant pas 1 % en poids de CeO₂ dans le verre peut entraîner un doublement de prix de revient des
5 matières premières nécessaires à sa fabrication.

Avantageusement, le verre selon l'invention ne contient pas plus de 0.13 % de MnO₂ parmi ses agents colorants. MnO₂ présente un caractère oxydant qui risque d'induire une nuance verte en modifiant l'état rédox du fer, s'il est utilisé en quantité plus élevée.

10 Il est également souhaitable que ce verre ne contienne pas de composés fluorés parmi ses agents colorants ou du moins que ceux-ci ne représentent pas plus de 0.2 % en poids du verre. En effets, ces composés entraînent des rejets du four très nuisibles à l'environnement et sont de plus hautement corrosifs vis-à-vis des blocs de matériaux réfractaires qui tapissent
15 l'intérieur dudit four.

D'autre part, on préfère que le verre selon l'invention soit obtenu à partir d'un mélange de constituants principaux formateurs de verre offrant concentration en MgO de plus de 2 % car ce composé favorise la fusion desdits constituants.

20 Dans des formes préférées de l'invention, le verre comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe₂O₃:

25	Fe ₂ O ₃	0.3 - 1.1 %
	FeO	0.10 - 0.30 %
	Co	0 - 0.0040 %
	Cr ₂ O ₃	0 - 0.0500 %
	V ₂ O ₅	0 - 0.0500 %

30 et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 55 \% < T_{LA4} < 85 \% \\ 36 \% < T_{E4} < 60 \% \\ P < 12 \% \end{aligned}$$

35

Des verres présentant de telles caractéristiques sont particulièrement adaptés à un grand nombre d'applications automobiles et architecturales. Les propriétés optiques obtenues correspondent à des produits sélectifs, c'est à dire

présentant pour un niveau de transmission lumineuse donnée, un niveau de transmission énergétique faible, ce qui limite l'échauffement des volumes délimités par des vitrages fabriqués à base de tels verres. La pureté de transmission ainsi définie est également adéquate pour de telles applications.

5 Pour certaines applications de l'invention, en particulier dans le domaine automobile il est préférable que les verres selon l'invention présentent une transmission lumineuse supérieure à 70 %, limite inférieure des normes officielles relatives aux vitres latérales avant des voitures, ou 75%, pour les pare-brise de véhicules.

10 Des verres particulièrement adaptés à la fabrication de vitrages pour automobile, en particulier de pare-brise, comprennent les pourcentages en poids en agents colorants suivants. la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

15	Fe_2O_3	0.3 - 0.7 %
	FeO	0.10 - 0.20 %
	Co	0 - 0.0020 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

20	$72 \% < \text{TLA4} < 85 \%$
	$49 \% < \text{TE4} < 60 \%$
	$3 \% < P < 9 \%$

25 Plus préférablement encore, pour de telles applications, le verre selon l'invention comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

30	Fe_2O_3	0.4 - 0.6 %
	FeO	0.11 - 0.16 %
	Co	0 - 0.0015 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

35	$74 \% < \text{TLA4} < 80 \%$
	$51 \% < \text{TE4} < 58 \%$
	$3 \% < P < 7 \%$
	$\lambda_D \leq 492 \text{ nm}$

Pour des utilisations du verre selon l'invention comme vitrage de bâtiments ou comme vitrages latéraux avant de véhicules, il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.4 - 0.8 %
FeO	0.16 - 0.23 %
Co	0 - 0.0030 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 70 \% < \text{TLA4} < 77 \% \\ 39 \% < \text{TE4} < 50 \% \\ 4 \% < P < 10 \% \end{aligned}$$

Pour de telles applications, il est particulièrement préféré que ce verre comprenne les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.55 - 0.75 %
FeO	0.16 - 0.23 %
Co	0 - 0.0020 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 70 \% < \text{TLA4} < 74 \% \\ 41 \% < \text{TE4} < 48 \% \\ 6 \% < P < 9 \% \\ \lambda_D \leq 492 \text{ nm} \end{aligned}$$

Pour des applications de verre selon l'invention en tant que vitrages latéraux arrière de véhicules et certaines applications architecturales autorisant une transmission lumineuse plus basse, ce qui va de pair avec une diminution de la transmission énergétique du vitrage, laquelle peut être précieuse sous des climats chauds, ce verre présente avantageusement une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 70 %.

Dans ce cas, il est possible et préférable pour des raisons de facilité de fabrication et de réduction du coût des matières premières nécessaires à cette fabrication, que le verre selon l'invention comprenne moins de 0.01 %, de préférence moins de 0.0050 % en poids de V_2O_5 et moins de 0.0020 %, de préférence moins de 0.0015 % en poids de Cr_2O_3 .

Pour ces applications, il est préféré que le verre selon l'invention comprenne les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

10	Fe_2O_3	0.6 - 1.1 %
	FeO	0.20 - 0.30 %
	Co	0 - 0.0040 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

15	$55 \% < TLA4 < 69 \%$
	$30 \% < TE4 < 47 \%$
	$6 \% < P < 12 \%$

20 Plus préférablement encore, pour les mêmes applications, le verre selon l'invention comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

25	Fe_2O_3	0.75 - 0.95 %
	FeO	0.22 - 0.28 %
	Co	0 - 0.0030 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

30	$63 \% < TLA4 < 69 \%$
	$36 \% < TE4 < 45 \%$
	$7 \% < P < 11 \%$
	$\lambda_D \leq 492 \text{ nm}$

35 La gamme de transmission lumineuse ainsi définie rend le verre selon l'invention particulièrement utile pour éviter l'éblouissement par la lumière des phares d'automobiles lorsqu'il est utilisé pour des vitrages latéraux arrière ou

comme lunette arrière de véhicules. La gamme de transmission énergétique correspondante apporte au verre sa haute sélectivité.

En vue de faciliter la fusion des verres selon l'invention, il est souhaité qu'ils comprennent parmi leurs agents colorants, moins de 1.0 % en poids de Fe_2O_3 .

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitable d'un véhicule utilisant un tel verre comme vitrage.

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pratique, le fer est ajouté sous forme de potée, le cobalt est ajouté sous forme de sulfate hydraté, tel que $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; le chrome est ajouté sous forme de bichromate tel que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Le cérium est introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate. Quant au vanadium, on l'introduit sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, est ajouté sous forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na_2SeO_3 ou ZnSeO_3 .

D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, mais lorsque ces impuretés ne confèrent pas au verre des propriétés se situant hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention. La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de propriétés optiques et de compositions qui suivent.

EXEMPLES 1 à 59

Le tableau I donne à titre indicatif et non limitatif la composition de base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention. Le tableau II donne les proportions en agents colorants et les propriétés optiques de verres selon l'invention. Le tableau III donne à titre de comparaison avec les verres selon l'invention des exemples de verres bleus tendant vers le vert. Les proportions susmentionnées sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

Le mélange vitrifiable peut, si nécessaire, contenir un agent

réducteur tel que du coke, du graphite ou du laitier ou un agent oxydant tel que du nitrate. Dans ce cas, les proportions des autres matériaux sont adaptées afin que la composition du verre demeure inchangée.

TABLEAU I

Analyse du verre de base		Constituants du verre de base	
SiO ₂	71.5 à 71.9 %	Sable	571.3
Al ₂ O ₃	0.8 %	Feldspath	29.6
CaO	8.8 %	Chaux	35.7
MgO	4.2 %	Dolomie	167.7
Na ₂ O	14.1 %	Na ₂ CO ₃	189.4
K ₂ O	0.1 %	Sulfate	5.0
SO ₃	0.05 à 0.45 %		

TABLEAU II

N° ex.	Fe ₂ O ₃ (%)	FeO (%)	Redox (%)	Co (ppm)	TLA4 (%)	TE4 (%)	TUV4 (%)	SE4	λ_0 (nm)	P (%)
1	0.89	0.22	27.8	20	63.8	40.3	16.5	1.58	491.3	8.7
2	0.87	0.26	33.2	19	62.2	37.4	17.6	1.66	490.3	10.3
3	0.62	0.14	25.2	17	72.4	52.2	25.8	1.38	490.3	6.5
4	0.76	0.21	31.0	16	66.2	42.3	20.2	1.56	490.2	9.0
5	0.38	0.08	23.6	9	80.3	64.5	36.5	1.24	490.0	4.2
6	0.39	0.08	24.5	8	79.7	63.1	35.1	1.26	490.3	4.4
7	0.51	0.12	27.1	7	76.6	56.2	30.8	1.36	491.0	5.3
8	0.40	0.08	22.7	5	81.5	64.8	35.3	1.25	492.9	3.3
9	0.50	0.13	28.6	4	77.7	55.8	30.8	1.39	492.3	4.9
10	0.50	0.12	26.6	10	76.9	56.8	31.4	1.35	490.2	5.3
11	0.50	0.118	26.2	6	78.2	57.5	31.4	1.36	492.2	4.4
12	0.48	0.118	27.3	4	78.9	57.8	32.2	1.36	492.5	4.3
13	0.56	0.132	26.1	8	76.2	54.9	29.0	1.38	492.0	5.0
14	0.56	0.132	26.1	12	75.0	54.5	29.0	1.37	490.3	5.8
15	0.50	0.134	29.7	5	77.3	55.3	31.5	1.39	491.4	5.2
16	0.49	0.125	28.3	7	77.4	56.4	31.8	1.37	490.9	5.2
17	0.48	0.125	28.9	4	78.4	56.7	32.2	1.38	491.9	4.7
18	0.55	0.142	28.6	4	76.7	54.1	29.5	1.41	492.9	4.9
19	0.56	0.167	33.1	4	75.0	50.8	29.2	1.47	491.5	6.1
20	0.55	0.18	36.3	4	74.2	49.1	29.6	1.51	490.9	7.0
21	0.57	0.18	35.0	6	73.5	48.9	28.8	1.50	490.4	7.0
22	0.50	0.135	30.0	4	77.5	55.2	31.5	1.40	491.8	5.1
23	0.48	0.13	30.0	6	77.4	55.8	32.3	1.38	490.4	5.7
24	0.46	0.13	31.4	4	78.0	55.9	33.1	1.39	491.1	5.4
25	0.46	0.13	31.4	6	77.5	55.7	33.1	1.39	490.1	5.7
26	0.80	0.2	27.7	14	67.2	44.8	19.9	1.49	491.7	7.7
27	0.80	0.2	27.7	19	65.7	44.3	20.0	1.48	490.4	8.7
28	0.79	0.22	30.9	16	65.8	43.0	20.5	1.52	490.3	8.7
29	0.78	0.23	32.7	12	66.6	42.6	20.9	1.56	491.1	8.6
30	0.78	0.23	32.7	6	68.4	43.2	20.9	1.58	492.8	7.4
31	0.85	0.27	35.3	6	65.8	38.8	18.2	1.69	492.7	8.3
32	0.85	0.27	35.3	11	64.3	38.3	18.2	1.68	491.4	9.3
33	0.85	0.26	33.9	15	63.6	38.7	18.2	1.64	490.9	9.5

N°	Fe2O3	FeO	Redox	Co	TLA4	TE4	TUV4	SE4	λ_D	P
ex.	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)		(nm)	(%)
34	0.85	0.28	36.6	15	62.7	37.0	18.3	1.69	490.3	10.0
35	0.90	0.28	34.5	15	62.2	36.4	16.2	1.70	491.0	10.0
36	0.65	0.16	27.3	15	71.2	49.5	24.6	1.43	490.4	7.0
37	0.66	0.16	26.9	12	72.0	49.6	24.2	1.45	491.6	6.3
38	0.67	0.17	28.1	14	70.8	48.2	23.8	1.46	490.3	6.9
39	0.64	0.18	31.0	14	70.4	47.4	24.9	1.48	490.3	7.8
40	0.60	0.17	31.4	10	72.6	49.3	26.7	1.47	490.2	7.1
41	0.60	0.17	31.4	4	74.3	49.8	26.6	1.49	492.7	5.7
42	0.65	0.19	32.4	4	72.8	47.2	24.7	1.54	492.9	6.2
43	0.64	0.2	34.7	9	70.8	45.7	25.1	1.54	490.4	8.0
44	0.70	0.22	34.9	4	70.7	43.6	22.8	1.62	492.6	7.0
45	0.62	0.17	30.4	14	71.2	48.7	25.8	1.46	490.2	7.7
46	0.71	0.19	29.7	8	71.0	46.2	22.2	1.53	492.7	6.4
47	0.98	0.255	28.9	15	62.5	36.7	13.2	1.70	492.7	8.5
48	0.98	0.27	30.6	18	61.1	35.3	13.3	1.72	491.6	9.6
49	1.05	0.27	28.5	18	60.1	33.8	10.5	1.77	492.4	9.2
50	1.07	0.3	31.1	22	57.5	31.0	9.78	1.85	491.2	10.8
51	1.08	0.33	33.9	20	57.0	29.0	9.45	1.96	491.3	11.2
52	1.08	0.34	34.9	25	55.1	27.8	9.48	1.98	490.4	12.4

TABLEAU III

N°	Fe2O3	FeO	Redox	Co	TLA4	TE4	TUV4	SE4	λ_D	P
ex.	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)		(nm)	(%)
53	0.38	0.08	23.1	4	82.0	65.4	36.7	1.25	493.3	3.0
54	0.52	0.118	25.2	4	78.6	57.5	30.6	1.36	493.8	3.8
55	0.55	0.132	26.6	4	77.4	55.4	29.4	1.39	493.7	4.3
56	0.80	0.2	27.7	8	68.9	45.4	19.9	1.51	493.7	6.5
57	0.86	0.25	32.3	6	66.6	40.3	17.7	1.65	493.5	7.5
58	0.65	0.16	27.3	6	73.9	50.3	24.6	1.46	493.8	5.2
59	0.95	0.25	29.2	12	64.0	38.0	14.4	1.68	493.3	7.9

REVENDEICATIONS

1. Verre coloré sodo-calcique bleu composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il comprend de 0.15 à 1.1% en poids de Fe_2O_3 , présente un facteur rédox ne dépassant pas 45 % et offre une longueur d'onde dominante (λ_D) comprise entre 490 et 493 nm et une transmission lumineuse (TLA4) ainsi qu'une pureté d'excitation (P) satisfaisant la relation $P > -0.3 \times \text{TLA4} + 24.5$.

2. Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 55 %.

3. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) et une pureté d'excitation (P) satisfaisant la relation $P > -0.3 \times \text{TLA4} + 26.5$.

4. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une longueur d'onde dominante (λ_D) inférieure ou égale à 492 nm.

5. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il présente une longueur d'onde dominante (λ_D) supérieure ou égale à 491 nm.

6. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en tant qu'agents colorants un composé de l'un au moins des éléments Cr, Ce, Co, Se, V, Ti, Mn.

7. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend parmi ses agents colorants moins de 0.1 % en poids de TiO_2 .

8. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0.5% en poids de CeO_2 .

9. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0.13 % en poids de MnO_2 .

10. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.3 - 1.1 %
FeO	0.10 - 0.30 %
Co	0 - 0.0040 %
Cr_2O_3	0 - 0.0500 %

16

 V_2O_5 0 - 0.0500 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

55 % < TLA4 < 85 %

36 % < TE4 < 60 %

P < 12 %

11. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) supérieure ou égale à 70 %.

12. Verre coloré selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

 Fe_2O_3 0.3 - 0.7 %

FeO 0.10 - 0.20 %

Co 0 - 0.0020 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

72 % < TLA4 < 85 %

49 % < TE4 < 60 %

3 % < P < 9 %

13. Verre coloré selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

 Fe_2O_3 0.4 - 0.6 %

FeO 0.11 - 0.16 %

Co 0 - 0.0015 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

74 % < TLA4 < 80 %

51 % < TE4 < 58 %

3 % < P < 7 %

$$\lambda_D \leq 492 \text{ nm}$$

14. Verre coloré selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.4 - 0.8 %
FeO	0.16 - 0.23 %
Co	0 - 0.0030 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 70 \% < \text{TLA4} < 77 \% \\ 39 \% < \text{TE4} < 50 \% \\ 4 \% < P < 10 \% \end{aligned}$$

15. Verre coloré selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.55 - 0.75 %
FeO	0.16 - 0.23 %
Co	0 - 0.0020 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 70 \% < \text{TLA4} < 74 \% \\ 41 \% < \text{TE4} < 48 \% \\ 6 \% < P < 9 \% \\ \lambda_D \leq 492 \text{ nm} \end{aligned}$$

16. Verre coloré selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il présente une transmission lumineuse (TLA4) inférieure à 70 %.

17. Verre coloré selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 0.01 %, de préférence moins de 0.0050 % en poids de V_2O_5 et moins de 0.0020 %, de préférence moins de 0.0015 % en poids de Cr_2O_3 .

18. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 16 à 17, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.6 - 1.1 %
FeO	0.20 - 0.30 %
Co	0 - 0.0040 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 55 \% < \text{TLA4} < 69 \% \\ 30 \% < \text{TE4} < 47 \% \\ 6 \% < P < 12 \% \end{aligned}$$

19. Verre coloré selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe_2O_3 :

Fe_2O_3	0.75 - 0.95 %
FeO	0.22 - 0.28 %
Co	0 - 0.0030 %

et présente les propriétés optiques suivantes:

$$\begin{aligned} 63 \% < \text{TLA4} < 69 \% \\ 36 \% < \text{TE4} < 45 \% \\ 7 \% < P < 11 \% \\ \lambda_D \leq 492 \text{ nm} \end{aligned}$$

20. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 1.0 % en poids de Fe_2O_3 .

21. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il forme un vitrage pour automobile.